

1/7/2
DIALOG (R) File 352:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012647076

WPI Acc No: 1999-453181/ 199938

Manufacture of composite fiber for clothes, industrial applications -
involves melt spinning of polypropylene terephthalate fiber and a
specific polymer of predefined intrinsic viscosity as sheath and core
components respectively

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 11189925	A	19990713	JP 97353331	A	19971222	199938 B

Priority Applications (No Type Date): JP 97353331 A 19971222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 11189925	A		6 D01F-008/14	

Abstract (Basic): JP 11189925 A

NOVELTY - The composite fiber is obtained by spinning of
polypropylene terephthalate as sheath component and a polymer (A) as
core component. The polymer (A) has a larger intrinsic viscosity than
that of polypropylene terephthalate. The ratio of polymer (A) contained
in the composite fiber is 0.1-10 weight percent.

USE - For clothes, industrial applications.

ADVANTAGE - Physical properties of the fiber such as Young's
modulus and elastic recoverability are maintained. Productivity is
improved.

Dwg.0/3

Derwent Class: A23; F01

International Patent Class (Main): D01F-008/14

International Patent Class (Additional): D01F-008/06

特 行 物 5

(A)10201230065



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-189925

(43)公開日 平成11年(1999)7月13日

(51)IntCl⁶

識別記号

FI

D01F 8/14
8/06D01F 8/14
8/06

Z

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全6頁)

(21)出願番号 特願平9-353331
(22)出願日 平成9年(1997)12月22日

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 菅壁 幸治
静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内
(72)発明者 谷口 敦
静岡県三島市4845番地 東レ株式会社三島
工場内

(54)【発明の名称】 芯鞘複合繊維の製造方法

(57)【要約】

【課題】 ポリプロピレンテレフタレート繊維を製造する際、特定のポリマを芯成分とすることにより、単位時間あたりの吐出量増加、すなわち生産性の向上をはかること、および従来法であるヤング率、伸長弾性回復率などの繊維物性の低下の欠点を改善する芯鞘複合繊維の製造方法を提供する。

【解決手段】 鞘成分ポリマとして実質的にポリプロピレンテレフタレートを用い、芯成分ポリマとして伸長粘度の温度依存性が上記ポリプロピレンテレフタレートポリマのそれより大きいポリマAを含有し、かつ該ポリマAが複合繊維全体に対し0.1～10重量%となるように芯鞘複合筋糸することを特徴とする芯鞘複合繊維の製造方法。

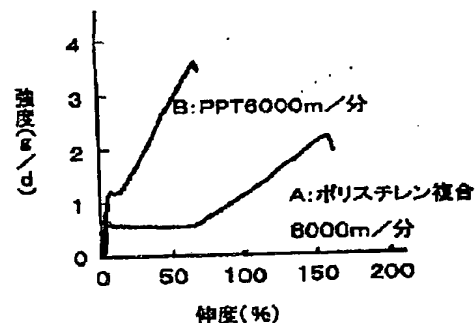


図1

2

特開平11-189925

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 鞘成分ポリマとして実質的にポリプロピレンテレフタレートを用い、芯成分ポリマとして伸長粘度の温度依存性が上記ポリプロピレンテレフタレートポリマのそれより大きいポリマAを含有し、かつ該ポリマAが複合繊維全体に対し0.1～10重量%となるように芯鞘複合紡糸することを特徴とする芯鞘複合繊維の製造方法。

【請求項2】 芯成分と鞘成分の複合比が5/95～20/80の範囲であることを特徴とする請求項1記載の芯鞘複合繊維の製造方法。

【請求項3】 伸長粘度の温度依存性がポリプロピレンテレフタレートのそれより大きいポリマAがポリスチレン系ポリマであることを特徴とする請求項1または2記載の芯鞘複合繊維の製造方法。

【請求項4】 紡糸速度が4000～12000m/分である請求項1～3のうち、いずれか1項記載の芯鞘複合繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は生産性の向上に貢献でき、かつヤング率、伸長弾性回復率などの繊維物性の低下の欠点を改善した芯鞘複合繊維の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル繊維は、機械的特性をはじめとして様々な優れた特性を有しているため、衣料用途をはじめとして産業資材用途にも広く利用されている。

【0003】 従来、ポリエステル繊維を得るためには重合体を溶解紡糸し、次いで引伸ばす、いわゆる2工程法が一般的であった。このような、溶解紡糸だけの繊維はその繊維の内部構造が発達しておらず、力学特性や寸法安定性に劣るため、別工程での引伸ばしによる構造の形成と固定を行なう必要がある。その延伸倍率は溶解紡糸条件、特に引取速度に依存しており、過大な倍率設定は糸切れや風合いの低下につながるため、延伸倍率には限度がある。

【0004】 一般に、紡糸工程における生産性は単位時間当たりの吐出量に大きく依存する。所望のデニールの繊維を得ようとする場合、前記した如く延伸倍率に限界があるため、未延伸繊維のデニール、すなわち紡糸の吐出量は必ず制限され、2工程法における生産性向上には限界がある。

【0005】 ところで近年、特にポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）の引取速度を5000m/分以上と高速にして、引伸ばすことなく、1工程で実用的な繊維を得る高速紡糸法が工業的に採用されつつある。しかも、紡糸工程における生産性は単位時間当たりの吐出量に大きく依存するため、高速にすればするほど1工程法の生産性は向上する。

【0006】 しかしながら、高速紡糸方法においても、例えばPET繊維などは、6000～7000m/分付近の紡糸速度で実用上好ましい機械特性を示すが、さらに高速化していくと強伸度が低下し、実用上問題を生ずる。そのため生産性向上の効果を十分に発揮するには限界がある。

【0007】 このように従来は、2工程法においても高速紡糸法（1工程法）においても吐出量には制約があった。そこで、同一紡速でも、分子配向を抑制し残留伸度のより大きな繊維を得ることができれば、さらに紡糸速度を高くする、すなわち吐出量を増大させ、生産効率を高めることが可能となる。

【0008】 この点に関して、マトリックスポリマに対し非相溶の少量のポリマをブレンドする紡糸方法が提案されている。例えば、特開昭58-98414号公報や特開昭60-209015号公報には、マトリックスポリマに対し非相溶のポリマを0.1～10重量%添加することにより、分子配向が抑制される紡糸方法が開示されている。また、特開昭57-11211号公報には液晶ポリマを添加する方法が示されている。さらに、特開昭56-91013号公報、特開昭57-47912号公報、特開昭62-21817号公報にもポリエステルに対しポリオレフィン系ポリマを少量添加することにより、分子配向が抑制されることが開示されている。

【0009】 しかしながら、これらの方法により、分子配向が抑制されるとしても、添加されたポリマによる悪影響があった。例えば、ポリスチレンのように低軟化点温度を有するポリマを添加した場合、表層に存在する低軟化点ポリマのために、高温の熱処理を必要とする仮撚り加工等の処理を行うと融着を起こす場合がある。また、非相溶であるため白濁したり、染色品の発色性が不良となる場合もある。さらに、ポリエステルに対し異種ポリマを少量均一にブレンドするのは非常に難しいため、ブレンド斑が生じ易く、糸切れが多発したり、染斑の原因となる等の問題点があった。

【0010】 一方、ポリプロピレンテレフタレート繊維は、特開昭52-5320号公報や特開昭52-8124号公報などにみられるように古くから知られており、伸長弾性回復率が優れ、ヤング率が低く染色性が良好で、化学的にも安定しており、衣料用に好適な繊維である。

【0011】 しかしながら原料の1,3プロパンジオールが比較的高価であるため、これまで合成繊維としては使われていなかった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ポリプロピレンテレフタレート繊維の吐出量増加による生産性の向上をはかるとともに、ヤング率、伸長弾性回復率などの繊維物性の低下の欠点を改善することが可能な芯鞘複合繊維の製造方法を提供することを目的とするものである。

(3)

特開平11-189925

る。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明の芯鞘複合繊維の製造方法は、鞘成分ポリマとして実質的にポリプロピレンテレフタレートを用い、芯成分ポリマとして伸長粘度の温度依存性が上記ポリプロピレンテレフタレートポリマのそれより大きいポリマAを含有し、かつ該ポリマAが複合繊維全体に対し0.1～10重量%となるように芯鞘複合紡糸することを特徴とする。

【0014】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。まず、鞘成分ポリマとして実質的にポリプロピレンテレフタレートを用い、芯成分ポリマとして伸長粘度の温度依存性が上記ポリプロピレンテレフタレートポリマのそれより大きいポリマAを含有し、かつ該ポリマAが複合繊維全体に対し0.1～10重量%となるように芯鞘複合紡糸するものである。

【0015】本発明におけるポリプロピレンテレフタレートとは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、1,3プロパンジオールを主たるグリコール成分として得られるポリエステルである。ただし、20モル%、より好ましくは10モル%以下の割合で、他のエステル結合の形成可能な共重合成分を含むものであっても良い。

【0016】共重合可能な化合物として、例えばイソフタル酸、コハク酸、シクロヘキサジカルボン酸、アジピン酸、ダイマ酸、セバシン酸などのジカルボン酸類、一方、グリコール成分として、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどを挙げることができるが、これらに限られるものではない。

【0017】また、艶消剤として二酸化チタン、滑剤としてのシリカやアルミナの微粒子、抗酸化剤としてヒンダードフェノール誘導体、着色顔料などを必要に応じて添加することができる。

【0018】芯成分ポリマは、伸長粘度の温度依存性が鞘成分のポリプロピレンテレフタレートのそれより大きいポリマA（以下単にポリマAと呼ぶ場合がある）を含有する必要がある。ここで言う伸長粘度の温度依存性は以下のようにして求められる。すなわち、鞘成分ポリプロピレンテレフタレート（以下単にPPTと呼ぶ場合がある）と調べようとするポリマAをそれぞれ溶融紡糸し、紡糸線に沿って糸温度（ T （K））、糸速度（ V （m/sec））、複屈折率（ Δn ）をオンラインで計測する。そして以下の式にしたがって、糸速度から変形速度（ dV/dx ）を求め、複屈折率から応力光学係数を用いて紡糸応力（ σ ）を求め、変形速度勾配と紡糸応力により伸長粘度（ η ）を次式で計算する。ここで、 x は口金からの距離（m）である。

$$[0019] \eta = \sigma / (dV/dx)$$

糸温度 T （x）も測定しているので、 $\{1/T(x)\} - \log \eta(x)$ の図から伸長粘度の温度依存性が求められる。

【0020】PPTとの相対的な温度依存性の比較よりポリマAは、コストや入手のし易さ、および紡糸性等の点から、ポリスチレンが特に好ましい。

【0021】また、芯成分は伸長粘度の温度依存性が鞘成分PPTのそれより大きいポリマA単独でも他のポリマとのブレンド物でもかまわないが、スポーツ用途などストレッチ性の要求される分野においては、物性面から特に繊維の伸長弾性回復性を損なわないために、芯成分ポリマは伸長粘度の温度依存性が鞘成分PPTのそれより大きいポリマAの比率が所定の範囲となるようにPPTとブレンドしたものであることが好ましい。この場合、芯成分ポリマに対する該伸長粘度の温度依存性が大きいポリマAの比率は、従来のポリマ全体に対してブレンドする方法に比べかなり大きくなるのでブレンドが容易になり、従来の方法に比べブレンド斑に起因する欠点 が著しく減少できる。

【0022】また、芯鞘形状については特に制限はなく、同心円芯鞘でも偏芯芯鞘でもよいし、芯が複数あるものや海島構造のものでもよいが、複合比率としては芯鞘比5/95～20/80であることが好ましい。特に好ましくは、7/93～15/85の範囲である。すなわち、該芯成分中のポリマAが繊維軸方向に一定の量で連続的に存在し、さらに繊維表面に露出していないことが重要である。

【0023】ところで、前記した伸長粘度の温度依存性が大きいポリマAの含有率は、得られた繊維が実質的にPPT繊維としての特徴、特に伸長回復性を発現するためには、複合繊維全体に対して10重量%以下、好ましくは7重量%以下、さらに好ましくは5重量%以下である。

【0024】なお、特公昭43-23879号公報には、芯部に熱可塑性非結晶性重合体（実施例ではPMM A）、鞘部に熱可塑性結晶性重合体（実施例ではナイロン6）を配する芯鞘複合繊維が開示されている。しかし、これは単に芯/鞘＝非晶性重合体/結晶性重合体を示しているだけであり、伸長粘度の温度依存性が異なるポリマの組合せについては何等示されていないし、しかも、これは低速で巻取った繊維を冷延伸し、芯部ポリマを部分的に切断することに意味があるわけであり、高速紡糸による分子配向の抑制効果および微量でこの効果が発現することについて、何等示されていない。さらに、この場合、芯部ポリマの複合比率が複合繊維全体の20重量%以上であり、これでは芯部ポリマの特性が顕く発現し、鞘部ポリマの特性を生かすことができない。

【0025】ところで、2工程法での延伸や延伸仮燃り時の加工性、工程安定性を考慮すると、得られる繊維は

ある程度配向していた方が好ましい。そのため、紡糸速度は4000m/分以上であることが好ましい。さらに好ましくは5000m/分以上である。また、紡糸のみで通常高速紡糸繊維並みの強伸度特性を有する繊維を得るためには、紡糸速度7000m/分以上が好ましく、さらに好ましくは、10000m/分以上である。ただし、紡糸速度が12000m/分を超えると残留伸度が低下し、巻取る際、ポピンの自動切替成功率が低下してくる。

【0026】以上の製造方法を採用することにより、分子配向の抑制されたPPT繊維が得られるが、そのメカニズムは紡糸線上（冷却過程）でポリマ間の紡糸応力負担比率が変化することにある。すなわちPPTに対してポリマAの伸長粘度の温度依存性が高ければ、冷却されるにしたがって（紡糸線下流に行くにしたがって）、PPTの紡糸応力負担比率が下がるため、PPTの配向が抑制されることになる。例えば、口金下の高温度域での紡糸応力負担比率がポリマA/PPT=30/70、比較的低温領域である95%細化終了点ではポリマA/PPT=70/30となることによる。

【0027】また配向抑制の程度は、例えば巻取系の複屈折率や残留伸度で評価できる。芯鞘複合系の場合、鞘部のみの複屈折率を測定するのはかなり手間がかかるので、残留伸度を評価基準にする方が簡単である。

【0028】本発明で得られたポリプロピレンテレフタレート繊維は、従来のポリプロピレンテレフタレート繊維と同様に、低ヤング率、良好な伸長弾性回復性を有しているため、生糸のまま、あるいは捻糸、仮捻加工糸として、パンスト、タイツ、水着、靴下などのストレッチ素材やインナーウェア、スポーツウェア、ブラシ、キャンバスなどの従来の用途、および裏地、スラックス、ブルゾン、ブラウスなどの衣料用途や、リボン、テープ、ベルトなどの資材用途に好適に用いることができる。

【0029】

【実施例】以下、本発明を実施例を用いて詳細に説明する。なお、実施例中の測定方法は以下の方法を用いた。

【0030】A. 極限粘度 $[\eta]$

オルソクロロフェノール中25℃で測定した。

【0031】B. 応力-伸長曲線

オリエンテック社製引張試験機で試料長200mm、引張速度200mm/分の条件で荷重-伸長曲線を求めた。次に荷重値を初期の縮度で割り、それを引張り応力とし、伸びを初期試料長で割り伸度とした。

【0032】C. 沸騰水収縮率

枠周0.5mの検尺機を用い、初荷重をかけ60回/分の速度で巻き返し、巻き数10回の小カセをつくり、初荷重の20倍の荷重をかけてカセ長をはかる。次に荷重をはずし、試料を100℃の沸騰水中に15分間浸漬した後取り出し、自然乾燥し再び荷重をかけてカセ長をは

かり次の式により熱水収縮率を算出した。

【0033】

$$\text{熱水収縮率}(\%) = (L_0 - L_1) / L_1 \times 100$$

ここに、 L_0 : 浸漬前の長さ (mm)

L_1 : 風乾後の長さ (mm)

D. 繊維長手方向の周期度

東レエンジニアリング社製連続熱収縮率測定システムFTA-500により、測定温度100℃で連続湿熱応力を測定した。糸速度は10m/分、チャート速度は6cm/分とした。

【0034】E. 弾性回復率

試料を自己記録装置付定速伸長形引張試験機を用い、デニール当たり1/30gの初荷重をかけた状態で20cmのつかみ間隔に取り付け、引張速度を、つかみ間隔の10%にして所定の伸度まで引き伸ばす。直ちに、同じ速度で除重し記録した応力-歪曲線から、所定の伸度までの一定伸びを α 、応力が初荷重と等しくなるまで低下した回復伸びを β とし下式で求めた。

$$\text{【0035】弾性回復率}(\%) = (\beta / \alpha) \times 100$$

実施例1

ジメチルテレフタル酸19.4kg、1,3-プロパンジオール15.2kgにテトラブチルチタネートを触媒として用い、140℃~230℃でメタノールを留出しつつエステル交換反応を行った後、さらに、250℃温度一定の条件下で3時間重合を行い極限粘度 $[\eta]$ が0.89のポリプロピレンテレフタレートを得た。

【0036】上記方法で製造した極限粘度0.89のポリプロピレンテレフタレート単独とポリスチレン（旭化成社製スタイロン685）と極限粘度0.89のポリプロピレンテレフタレートとを30/70（重量比）の割合でチップブレンドしたものを別々に溶解し、絶対濾過径10μmのスチレン製不織布フィルタにより濾過した後、ポリスチレンブレンドポリマを芯、ポリプロピレンテレフタレートを鞘の同心円上の芯鞘複合にして、孔数24の口金1から吐出した。この時の芯鞘複合比率は15/85で複合繊維全体に対するポリスチレンの比率は4.5重量%であった。紡糸温度は260℃、吐出量は単糸縮度2dになるように調整した。吐出した糸糸は、図3に示すように、吐出後、風速25m/分の室温の空気を、長さ1.0mのチムニー2から吹き出して冷却後、口金下2mに設置した給油ガイド3により給油、集束した。さらに2m下流に設置した交絡付与装置4により交絡を付与して、口金下4mに設置した第1引取ローラ5により表1に示す速度で引取った。さらに第2引取ローラ6を経て、張力計7により測定する巻取張力が一定となるように巻取機8の回転数を制御して、繊維を巻取った。第1引取ローラ5と第2引取ローラ6の速度は同一とし、紡糸速度として表1に示す（実験No. 1~5）。

【0037】紡糸速度6000m/分および10000

(5)

特開平11-189925

m/分で得られた繊維の繊維の応力-伸長曲線を図1の曲線Aおよび図2の曲線A'にそれぞれ示した。また強度、伸度および沸騰水収縮率、繊維長手方向の周期斑を表1に示した。また、通常のホットローラー-ホットローラー延伸機を用い延伸温度60℃、セット温度130℃の条件で伸度40%となるよう延伸した場合のヤング率、および10%伸長弾性回復率も表1に併記した。

【0038】表1から分かるように、ポリスチレンとPPTのブレンドポリマをPPTに芯鞘複合させた場合、全紡糸速度領域にわたって残留伸度向上の効果が得られ、延伸した場合のヤング率、伸長弾性回復性を損なわずに、また、強度曲線（図1A）から明らかなように、紡糸速度6000m/分系でも未延伸系である。ま

た、図2A'から紡糸速度10000m/分系であっても、PPT100%の場合とは異なり良好な強伸度特性を有していることが分かる。さらにこの紡糸速度領域では結晶化も進んでおり、延伸や熱処理無しでそのまま実用に耐え得る繊維となっている。

【0039】比較例としてPPT単成分とした以外は実施例と同様な紡糸を行い巻き取り糸を得た。強度、伸度および沸騰水収縮率、繊維長手方向の周期斑を表2に示した。ポリエチレンテレフタレートなどと同様に6000m/分以上の紡糸速度では延伸糸の物性に近くなっていることがわかる。

【0040】

【表1】

表1

		芯鞘 ポリマ	複合 比 量%	紡糸速 度 m/分	巻き取り糸				延伸糸	
					強度 N/d	伸度 %	沸収 %	長手方 向周期 ムラ (cv%)	ヤング率 (g/d)	10%伸 長弾性回 復率 (%)
実 施 例	1	ポリスチ	15	4000	1.8	230	63	0.8	27.5	95.3
	2	レン/P		6000	2.2	154	33	0.7	28.4	95.8
	3	P T-3		8000	2.0	82	25	0.6	27.9	96.1
	4	0/70		10000	3.6	71	17	0.6	28.2	96.0
	5			12000	4.0	68	9	0.7	30.2	96.7

【表2】

表2

		ポリマ	紡糸速 度 m/分	強度 g/d	伸度 %	沸収 %	長手方 向周期 ムラ (cv%)
比 較 例	1	PPT	4000	3.2	92	27	0.5
	2		6000	3.7	80	17	0.5
	3		8000	3.9	40	9	0.6
	4		10000	4.0	25	8	0.5
	5		12000	4.2	15	5	0.5

【0041】

【発明の効果】本発明の芯鞘複合繊維の製造方法を採用することにより、単位時間当たりの吐出量を大幅に増加させることができ、しかも従来技術の欠点であるヤング

率、伸長弾性回復性などの繊維物性の低下を抑えることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により得られた繊維および比較例の応力-伸長曲線を示す図である。

【図2】本発明により得られた繊維および比較例の応力-伸長曲線を示す図である。

【図3】溶融紡糸方法の一例を示す工程図である。

【符号の説明】

- 1：口金
- 2：チムニー
- 3：給油ガイド
- 4：交絡付与装置
- 5：第1引取ローラ
- 6：第2引取ローラ
- 7：張力計
- 8：巻取機

6

(6)

特開平11-189925

【図1】

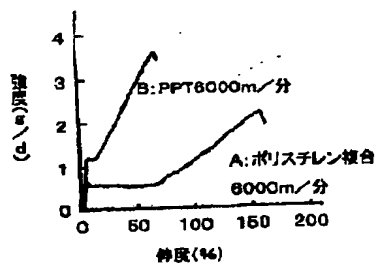


図1

【図2】

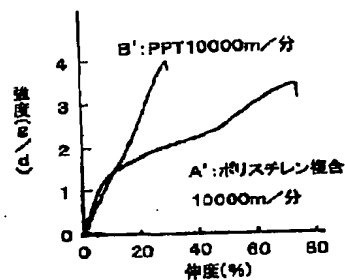


図2

【図3】

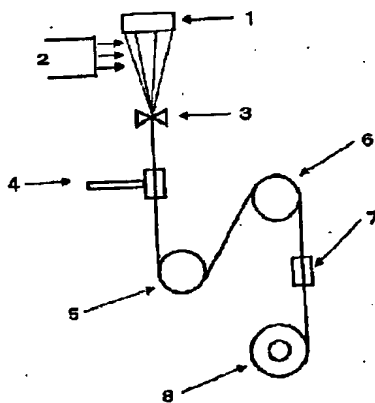


図3